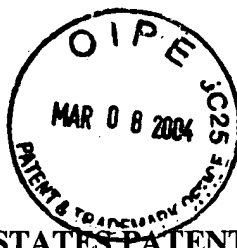


Attorney Docket # 5455-2PCIP

Patent



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Wolf-Dieter FRANZ et al.

Serial No.: 10/712,458

Filed: November 13, 2003

For: Graphite Metal Coating

Examiner:

Group Art: 1742

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on

March 5, 2004
(Date of Deposit)

Thomas Langer

Name of applicant, assignee or Registered Representative

Signature

March 5, 2004
Date of Signature

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

LETTER TRANSMITTING PRIORITY DOCUMENT

In order to complete the claim to priority in the above-identified application under 35 U.S.C. §119, enclosed herewith is a certified copy of the foreign application on which the claim of priority is based: Europe on May 14, 2001, No. 01111708.2.

Respectfully submitted,
COHEN, PONTANI, LIEBERMAN & PAVANE

By

Thomas Langer
Reg. No. 27,264
551 Fifth Avenue, Suite 1210
New York, N.Y. 10176
(212) 687-2770

March 5, 2004



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die Übereinstimmung der
angehefteten Druckschrift
mit der gemäss Artikel 93
EPÜ veröffentlichten eu-
ropäischen Patentan-
meldung wird hiermit
beglaubigt

The conformity of the
attached publication with
the specification of the
European patent appli-
cation published under
article 93 EPC is hereby
certified

La publication accom-
pagnant cette attestation
est certifiée conforme au
fascicule de la demande
de brevet européen publié
conformément à l'article
93 CBE

Anmeldung Nr.

Application No.

Numéro de la demande

01111708.2

München, den
Munich,
Munich, le

04/12/03

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag.

For the President of the European Patent Office.

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.


Eva Pachta

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 260 615 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.11.2002 Patentblatt 2002/48

(51) Int Cl.7: **C25D 5/54, C23C 18/18**

(21) Anmeldenummer: 01111708.2

(22) Anmeldetag: 14.05.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **FRANZ Oberflächentechnik GmbH &
Co KG**
82538 Geretsried (DE)

(72) Erfinder: **Franz, Wolf-Dieter**
82538 Geretsried (DE)

(74) Vertreter: **Szynka, Dirk et al**
König-Szynka-von Renesse
Patentanwälte
Sollner Strasse 9
81479 München (DE)

(54) **Metallbeschichtung von Graphit**

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Metallbeschichtung von Graphitbauteilen, bei dem nach einem alkalischen anodischen Ätzbad der Graphitbauteile eine galvanische Metallschicht aufgebracht wird. Die Metallschicht kann als Grundlage für Lötverbindun-

gen dienen und zur elektrischen Kontaktierung oder mechanischen Halterung des Graphitbauteils verwendet werden oder andere Anforderungen an die Oberfläche (z.B. Abriebbeständigkeit) erfüllen.

EP 1 260 615 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Metallbeschichtung von Graphit.

[0002] Graphit findet als Werkstoff die unterschiedlichsten Anwendungen. In vielen Fällen müssen Graphitteile für elektrisch leitende Verbindungen eingesetzt werden, wobei häufig nur mechanisch geklemmt und durch Andrücken anderer elektrisch leitfähiger Teile kontaktiert wird (insbesondere durch Anpressen von Metallkontakten). Bei zahlreichen technischen Problemstellungen ist allerdings eine Verbindung durch Löten oder andere Verbindungstechniken gefordert, so dass das Graphitteil eine metallische Oberfläche benötigt.

[0003] Der Erfindung liegt das technische Problem zugrunde, ein Verfahren zur Beschichtung von Graphit mit Metallen anzugeben.

[0004] Erfindungsgemäß ist hierzu ein Verfahren zur Metallbeschichtung von Graphit vorgesehen, das gekennzeichnet ist durch folgende Schritte in folgender Reihenfolge: ein alkalisches Ätzbad des Graphits im anodischen Betrieb und eine galvanische Metallbeschichtung des Graphits.

[0005] Die Erfindung geht von dem Gedanken aus, dass eine Metallbeschichtung von Graphit, also das Aufbringen auf dem Graphit haftender und nicht nur aufliegender Metallschichten, zur elektrischen Kontaktierung und/oder zur mechanischen Befestigung von Graphitbauteilen einen wertvollen Beitrag leistet. Zum einen können auf die aufgetragenen Metallschichten andere metallische Kontaktstücke aufgedrückt werden, wobei sich vergleichsweise niedrige Übergangswiderstände ergeben. Zum zweiten können die Metallschichten als Grundlage für Lötverbindungen oder andere Verfahren zur Herstellung einer festen Verbindung mit dem Bauteil verwendet werden, die eine Metalloberfläche voraussetzen.

[0006] Der wesentliche Punkt ist dabei die Sicherstellung einer guten Haftung zwischen den aufzubringenden Metallschichten und der eigentlichen Graphitoberfläche. Der Erfinder hat festgestellt, dass sich eine gute Haftung erzielen lässt, wenn das Graphitbauteil zuerst in einem alkalischen Ätzbad im anodischen Betrieb vorbehandelt und aktiviert wird und anschließend eine galvanische Beschichtung stattfindet. Durch das alkalische Ätzbad im anodischen Betrieb wird die Graphitoberfläche nicht nur gründlich gereinigt sondern auch leicht angeätzt, so dass die nachfolgende galvanische Beschichtung eine von Fremdverunreinigungen sowie Graphitstaub weitgehend freie und leicht angeraute Oberfläche vorfindet. Dadurch kann sich die Metallschicht gut in der Graphitoberfläche verzahnen, was den Hafteigenschaften wesentlich zugute kommt. Das alkalische Ätzbad schafft die Voraussetzung für eine hochgradig haftfeste und temperaturbeständige Beschichtung mit Metallen.

[0007] Optional kann die Graphitoberfläche vor der

galvanischen Metallbeschichtung mit Pd bekeimt werden. Außerdem kann nachfolgend zu dieser Pd-Bekeimung eine sog. chemische Metallschicht abgeschieden werden. Dabei handelt es sich um eine außenstromlose Abscheidung eines Metalls mit einem Reduktionsmittel. Diese außenstromlose Abscheidung ist optional, setzt jedoch vorzugsweise die Pd-Bekeimung voraus. Vorzugsweise wird bei der außenstromlosen Abscheidung Ni oder Cu abgeschieden, wobei die beiden Metalle auch gemeinsam oder in Verbindung mit anderen Metallen vorliegen können.

[0008] Die Reinigungswirkung des alkalischen Ätzbades kann durch eine Ultraschallbehandlung unterstützt werden. Diese hilft, an der Oberfläche haftende Partikel von der Oberfläche abzulösen und unterstützt ferner die Durchmischung und den Konzentrationsausgleich in Oberflächennähe. Die Ultraschallbehandlung hat jedoch verschiedene Nachteile. Bei manchen Bauteilen ist sie wegen der mechanischen Beanspruchung empfindlicher Teile unerwünscht. Außerdem erfordert sie den Einbau der Teile in eine zur Ultraschallbehandlung geeignete Vorrichtung. Zur Perfektionierung der Gleichmäßigkeit der Ultraschallbehandlung können dabei insbesondere ringförmige Anordnungen der zu behandelnden Chargen von Bauteilen gewählt werden, was jedoch apparativ relativ aufwendig ist.

[0009] Gemäß einem besonders bevorzugten Merkmal der Erfindung wird auf die geschilderte Ultraschallbehandlung gänzlich verzichtet und damit der zeitliche und apparative Aufwand deutlich verringert. Stattdessen werden die behandelten Graphitteile aus dem alkalischen Ätzbad direkt, d.h. in unmittelbarem zeitlichen Zusammenhang und ohne weitere Zwischenbehandlung, in eine dünne wässrige Lösung oder in Wasser getaucht. Dabei entstehen auf den Oberflächen der Teile wegen der dort noch anhaftenden Reste der im Ätzbad verwendeten Lösung große Konzentrationsgradienten. Die Lösungsreste des Ätzbades reagieren mit dem Wasser oder der dünnen Lösung kurz und relativ heftig, was sich daran bemerkbar macht, dass die oberflächennahen Bereiche im Wasser oder in der wässrigen Lösung kurz aufschäumen. Dieses Aufschäumen hat nach Beobachtung des Erfinders eine dem Ultraschallbad vergleichbare Reinigungswirkung und entfernt die zuvor im Ätzbad bereits weggeätzten oder angelösten Verunreinigungen wirksam und einfach von der Oberfläche.

[0010] Die soeben beschriebene Vorgehensweise sollte also vorzugsweise dazu benutzt werden, eine Ultraschallbehandlung jedenfalls in diesem Bereich des Verfahrens ganz wegzulassen.

[0011] Die erwähnte galvanische Metallbeschichtung des Graphits kann auf Gestellen und bei entsprechender Teilegeometrie in Trommeln ablaufen. Die galvanische Beschichtung kann vorzugsweise mit Cu, Ni oder Sn, einer Mischung dieser Metalle oder einer Mischung eines oder mehrerer dieser Metalle mit anderen Metallen erfolgen. Insbesondere Sn und Sn-Legierungen haben gute Löteigenschaften, so dass die galvanische

Schicht für einen späteren (optionalen) Lötschritt eine gute Grundlage bildet.

[0012] Somit kann nach dem Ätzvorgang vorzugsweise entweder

- eine Pd-Bekeimung + chemisch Ni + Cu (oder Ni)
- oder nach Spülen galvanisch Ni direkt
- oder nach Spülen galvanisch Cu direkt aufgebracht werden; auf diese Schichten erfolgt dann der weitere Schichtaufbau (Sn oder andere Metalle).

[0013] Bevorzugte Parameterbereiche der galvanischen Beschichtung sind eine Stromdichte von 1-10 A/dm² und eine Behandlungszeit, d.h. Bad und Einschaltzeit des Stromes, von 5-60 Minuten.

[0014] Das alkalische Ätzbad kann vorzugsweise in Natronlauge (NaOH-Lösung) oder Kali-Lauge (KOH-Lösung) oder einer Mischung der beiden Laugen erfolgen, und zwar beispielsweise in einem Konzentrationsbereich von 10-60 Gew.-%, besonders bevorzugterweise 20-50 Gew.-% und im nach Feststellungen des Erfinders besten Fall zwischen 30 und 40 Gew.-%. Dabei haben sich Temperaturen von 20°-70°C bewährt, wobei Temperaturen über 30° bzw. 40° und im nach Feststellungen des Erfinders günstigsten Fall über 50° günstiger sind. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt zwischen 55° und 65°C.

[0015] Der Begriff "Graphit" richtet sich bei dieser Erfindung auf alle Materialien, bei denen Graphit in solchem Umfang enthalten ist und auf der relevanten Oberfläche auftritt, daß die Metallbeschichtung eben auch der Graphitoberflächen selbst für das technische Ergebnis wesentlich ist. Dies umfaßt natürlich zunächst einmal alle reinen Graphitmaterialien sowie solche mit geringfügigen Zusätzen. Vorzugsweise richtet sich die Erfindung jedoch auch auf kunststoffgebundene Graphitmaterialien, bei denen Graphitpartikel in einer Kunststoffmatrix enthalten sind. Solches Material hat verschiedene technische Anwendungen, bei denen das erfindungsgemäße Verfahren von großem Vorteil sein kann.

[0016] Konkret kann die Erfindung gemäß folgendem Ausführungsbeispiel realisiert werden, dessen Einzelheiten jedoch nicht beschränkend zu verstehen sind:

[0017] Ein aus kunststoffgebundenem Graphit bestehendes Bauteil eines elektrotechnischen Geräts wird in konventioneller Weise soweit hergestellt, dass die endgültige Form gegeben ist. Dann werden größere Zahlen des Bauteils als Charge in einer handelsüblichen Einrichtung für elektrolytische Ätzvorgänge in 35 Gew.-%iger NaOH-Lösung bei 60°C für 10 Minuten im anodischen Betrieb gereinigt und geätzt und anschließend direkt in ein einfaches Wasserbad bei Zimmertemperatur eingebracht. Dort schäumt die Lösung in der Umgebung der Bauteile der Charge kurz auf, die Charge wird weiter gespült und dann in an sich bekannter Weise mit Pd bekeimt. Dazu stehen kommerzielle ionogene oder kolloi-

dale Pd-Lösungen zur Verfügung. Die Pd-Keime dienen als Katalysator für die folgende Metallisierungsschritte.

[0018] Auf die Pd-bekeimten Graphitbauteile wird dann eine 0,1-2 µm starker Ni-Schicht chemisch (außenstromlos) abgeschieden. Diese Nickelschicht kann, da sie sehr dünn ist, anschließend noch mit chemisch Nickel, chemisch Kupfer, galvanisch Nickel und/oder galvanisch Kupfer verstärkt werden.

[0019] Auf die chemische Metallschicht kann dann eine elektrolytische Sn-Legierung aufgebracht werden, die so dick ist (ca. 5-10 µ), dass direkt darauf die Lötstellen angebracht werden können. Der Lötvorgang ist völlig konventionell, weil dabei nur noch die Oberfläche der Sn-Legierung eine Rolle spielt.

[0020] Die Lötstelle kann nicht nur für hervorragende elektrische Kontakte zu dem Graphitbauteil verwendet werden. Sie hat außerdem eine so gute Haftung auf dem Graphitbauteil, dass sie auch zur mechanischen Befestigung dienen kann, so dass das Graphitbauteil nicht mehr geklemmt oder durch Bohrungen in dem Graphitbauteil angeschraubt oder anderweitig in bezug auf das Graphitbauteil form- oder kraftschlüssig befestigt werden muss. Es kann einfach eine geeignete Metallasche als Montagehilfe verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Metallbeschichtung von Graphit, **gekennzeichnet durch** folgende Schritte in folgender Reihenfolge:

- ein alkalisches Ätzbad des Graphits im anodischen Betrieb,
- und eine galvanische Metallbeschichtung des Graphits.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** folgenden Schritt zwischen dem alkalischen Ätzbad und der galvanischen Metallbeschichtung:

- eine Pd-Bekeimung des Graphits.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet durch** folgenden Schritt zwischen der Pd-Bekeimung und der galvanischen Metallbeschichtung:

- eine außenstromlose Metallabscheidung zur Verstärkung der Pd-Schicht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem bei der außenstromlosen Abscheidung zumindest Ni oder Cu abgeschieden wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** folgenden Schritt zwischen dem alkalischen Ätzbad und dem nachfolgenden Schritt:

- ein direktes Einbringen des Graphits aus dem alkalischen Ätzbad in Wasser oder eine dünne wässrige Lösung.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem zwischen dem alkalischen Ätzbad und der ersten nachfolgenden Metallbeschichtung keine Ultraschallbehandlung durchgeführt wird. 5
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem bei der galvanischen Metallbeschichtung mit zumindest Cu, Ni oder Sn beschichtet wird. 10
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Stromdichte bei der galvanischen Metallbeschichtung zwischen 1 und 10 A/dm² liegt. 15
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Stromzeit bei der galvanischen Metallbeschichtung zwischen 5 und 60 Minuten liegt. 20
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das alkalische Ätzbad in einer Lösung aus im wesentlichen 10-60 Gew.-%-iger Lösung von NaOH und/oder KOH durchgeführt wird. 25
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem das alkalische Ätzbad bei einer Temperatur zwischen 20° und 70°C abläuft. 30
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem es sich bei dem Graphit um kunststoffgebundene Graphitpartikel handelt. 35
13. Verfahren zum Herstellen einer Lötverbindung mit einem Graphitbauteil, bei dem mit einem Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche eine Metallbeschichtung auf dem Graphitbauteil eingebracht wird und danach auf der so hergestellten Metallschicht eine Lötstelle angebracht wird. 40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 11 1708

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	GB 1 283 916 A (PLESSEY) 2. August 1972 (1972-08-02) * das ganze Dokument *	1, 6, 7, 12	C25D5/54 C23C18/18
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1991-082843 XP002179035 & JP 03 027175 A (KOBE STEEL LTD), 5. Februar 1991 (1991-02-05) * Zusammenfassung *	1, 10, 11	
A	US 3 547 692 A (HILL JAMES S) 15. Dezember 1970 (1970-12-15) * das ganze Dokument *	2-4, 13	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 071 (C-334), 20. März 1986 (1986-03-20) & JP 60 208495 A (OKUNO SEIYAKU KOGYO KK), 21. Oktober 1985 (1985-10-21) * Zusammenfassung *	1-3, 6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C25D C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchanort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2. Oktober 2001	Prüfer Van Leeuwen, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (PCAC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 1708

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1283916	A	02-08-1972	KEINE	
JP 3027175	A	05-02-1991	KEINE	
US 3547692	A	15-12-1970	KEINE	
JP 60208495	A	21-10-1985	JP 1409852 C	24-11-1987
			JP 62015637 B	08-04-1987

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82